

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2001-212597

(43)Date of publication of application : 07.08.2001

(51)Int.Cl.

C02F 9/00

C02F 1/32

C02F 1/42

C02F 1/58

C02F 1/72

C02F 3/02

(21)Application number : 2000-028162

(71)Applicant : KURITA WATER IND LTD

(22)Date of filing : 04.02.2000

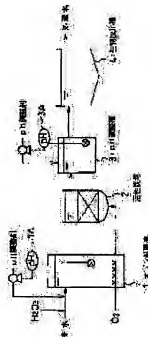
(72)Inventor : SHIGETA KIMINARI

(54) METHOD AND APPARATUS FOR TREATING WASTEWATER CONTAINING SULFOXIDE COMPOUNDS

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To treat wastewater containing sulfoxide compounds efficiently by preventing the lowering of bioactivity when the wastewater is oxidized to oxidize the sulfoxide compounds to sulfone or sulfonic acid compounds and then subjected to biotreatment to decompose/remove the sulfoxide compounds.

SOLUTION: After the wastewater containing sulfoxide compounds is oxidized, residual oxidizable substances are removed, and the water is subjected to biotreatment.



(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2001-212597

(P2001-212597A)

(43) 公開日 平成13年8月7日 (2001.8.7)

(51) Int. Cl. ⁷	識別記号	F I	テラコード* (参考)
C 0 2 F 9/00	5 0 2	C 0 2 F 9/00	5 0 2 R 4 D 0 0 3
			5 0 2 H 4 D 0 2 5
			5 0 2 J 4 D 0 3 7
			5 0 2 N 4 D 0 3 8
			5 0 2 P 4 D 0 5 0

審査請求 未請求 請求項の数 2 O L (全 8 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2000-28162 (P2000-28162)

(22) 出願日 平成12年2月4日 (2000.2.4)

(71) 出願人 000001063

栗田工業株式会社

東京都新宿区西新宿3丁目4番7号

(72) 発明者 重田 公成

東京都新宿区西新宿三丁目4番7号 栗田

工業株式会社内

(74) 代理人 100088911

弁理士 重野 剛

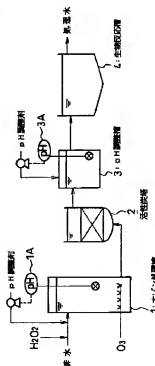
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 スルホキシド類含有排水の処理方法及び処理装置

(57) 【要約】

【課題】 スルホキシド類含有排水を化学酸化して含有されるスルホキシド類をスルホン類やスルホン酸類にまで酸化処理した後生物処理することにより分解除去するに当たり、生物活性の低下を防止して効率的な処理を行う。

【解決手段】 スルホキシド類含有排水を化学酸化した後、残留する酸性物質を除去し、その後生物処理する。



【特許請求の範囲】

【請求項 1】 スルホキシド類含有排水を処理する方法において、
該スルホキシド類含有排水を化学酸化する第 1 の工程と、
該第 1 の工程の処理水中に含まれる酸化性物質を除去する第 2 の工程と、
該第 2 の工程の処理水を生物処理する第 3 の工程とを備えてなることを特徴とするスルホキシド類含有排水の処理方法。

【請求項 2】 スルホキシド類含有排水を処理する装置において、
該スルホキシド類含有排水を化学酸化する第 1 の手段と、
該第 1 の手段の処理水中に含まれる酸化性物質を除去する第 2 の手段と、
該第 2 の手段の処理水を生物処理する第 3 の手段とを備えてなることを特徴とするスルホキシド類含有排水の処理装置。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は半導体製造工場等から排出されるジメチルスルホキシド (DMSO) 等のスルホキシド類を含有する排水の処理方法及び処理装置に係り、特にスルホキシド類含有排水を酸化処理した後生物処理することにより、効率的にスルホキシド類を分解除去するための方法及び装置に関する。

【0002】

【従来の技術】 近年、半導体製造工場や液晶パネル製造工場では DMSO が多用されるようになり、DMSO 等のスルホキシド類を含む排水の処理が重要となっている。

【0003】 従来、スルホキシド類含有排水の処理方法として、好気性条件下でスルホキシド類を生物分解する方法が知られているが、この方法では生物反応槽内で好気性条件に保つことが難しく、部分的に嫌気性条件下で生物分解が起こり、この嫌気性分解で、メチルメルカプタン (CH₃SH) や硫化水素 (H₂S) 等の毒性悪臭物質が発生するという問題がある。

【0004】 この対策としてスルホキシド類をスルホン類やスルホン酸類にまで酸化処理してから生物処理する方法が提案されており (特許第 2730513 号、同第 2792481 号)、この方法であれば、生物反応槽内での臭気物質の生成は抑制される。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】 しかしながら、スルホキシド類の処理に当たり、生物処理の前処理として酸化処理を行うと、生物反応槽内の生物活性が低下してスルホン類等の除去性が悪くなるという問題があった。そして、この生物活性の低下を見込んで装置を設計すると、

生物反応槽が大型化するため、装置設置スペースが増大する；曝気のエネルギーコストが高騰する；などの不具合が発生する。

【0006】 本発明は、スルホキシド類含有排水を化学酸化して含有されるスルホキシド類をスルホン類やスルホン酸類にまで酸化処理した後生物処理することにより分解除去するに当たり、生物活性の低下を防止して効率的な処理を行う方法及び装置を提供することを目的とする。

10 【0007】

【課題を解決するための手段】 本発明のスルホキシド類含有排水の処理方法は、スルホキシド類含有排水を処理する方法において、該スルホキシド類含有排水を化学酸化する第 1 の工程と、該第 1 の工程の処理水中に含まれる酸化性物質を除去する第 2 の工程と、該第 2 の工程の処理水を生物処理する第 3 の工程とを備えてなることを特徴とする。

【0008】 本発明のスルホキシド類含有排水の処理装置は、スルホキシド類含有排水を処理する装置において、該スルホキシド類含有排水を化学酸化する第 1 の手段と、該第 1 の手段の処理水中に含まれる酸化性物質を除去する第 2 の手段と、該第 2 の手段の処理水を生物処理する第 3 の手段とを備えてなることを特徴とする。

【0009】 本発明者らは、生物処理の前処理として化学酸化を行った場合に、生物活性が低下する原因について検討した結果、化学酸化で使用された酸化性物質（以下「酸化剤」と称する場合がある。）のうちの残留分が生物処理工程に流入し、この残留酸化剤により生物活性が低下することを知見した。

【0010】 本発明では、生物処理に先立ち、化学酸化処理工程から流出する残留酸化剤を除去するため、残留酸化剤が生物処理工程に流入することによる生物活性の低下は防止される。

【0011】 本発明において、化学酸化工程又は手段としては、スルホキシド類をスルホン類やスルホン酸類にまで酸化できる酸化力の強いものであれば良く、例えば、

① オゾン (O₃)、過酸化水素 (H₂O₂)、次亜塩素酸ナトリウム (NaClO) 等の酸化剤添加工程又は手段

② 紫外線 (UV) 照射工程又は手段

③ 触媒酸化工程又は手段

④ 電気分解酸化工程又は手段

等が挙げられる。

【0012】 なお、本発明においては、生物処理に先立つ化学酸化により、スルホキシド類を予めスルホン酸やスルホン酸類にまで酸化するものであることから、所謂フェントン処理のように、酸化処理能力が弱く、DMSO 等のスルホキシド類をスルホン類やスルホン酸類にまで酸化し得ない処理は含まれない。

【0013】また、酸化剤の除去工程又は手段としては、

- ① 還元剤添加工程又は手段
 - ② 活性炭等の触媒による還元工程又は手段
 - ③ 金属による還元工程又は手段
 - ④ アニオン交換樹脂によるイオン交換工程又は手段
- 等が挙げられる。

【0014】

【発明の実施の形態】以下に本発明のスルホキシド類含有排水の処理方法及び装置の実施の形態を詳細に説明する。

【0015】本発明の方法及び装置で処理されるスルホキシド類含有排水のスルホキシド類としては、 DMSO 、ジエチルスルホキシド等のアルキルスルホキシド、ジフェニルスルホキシド等のスルホキシド類が挙げられる。本発明において、これらのスルホキシド類、例えば、 DMSO は、化学酸化によりジメチルスルホン(DMSO_2)を経てメタンスルホン酸(MSA)に酸化され、これら DMSO_2 や MSA が生物処理により硫酸、二酸化炭素、水に分解される。

【0016】このようなスルホキシド類含有排水中のスルホキシド類濃度については特に制限はないが、本発明は、通常の場合スルホキシド類濃度 2mg/L ～ 10 重量%程度の排水に有効である。

【0017】本発明において、化学酸化工程又は手段としては、

- ① オゾン(O_3)、過酸化水素(H_2O_2)、次亜塩素酸ナトリウム(NaClO)等の酸化剤添加工程又は手段
- ② 紫外線(UV)照射工程又は手段
- ③ 触媒酸化工程又は手段
- ④ 電気分解酸化工程又は手段

等が挙げられる。これらは複数種類を組み合わせて採用しても良く、また、このような化学酸化処理に際しては、各々好適なpHに調整するのが好ましく、更に、必要に応じて適当な温度に加熱するのが好ましい。

【0018】また、酸化剤の除去工程又は手段としては、

- ① 亜硫酸ナトリウム(Na_2SO_3)、亜硫酸水素ナトリウム(NaHSO_3)等の亜硫酸塩、亜硝酸塩、2価鉄塩のような還元性金属塩、水素等の還元剤添加工程又は手段
- ② 活性炭等の触媒による還元工程又は手段
- ③ 金属による還元工程又は手段
- ④ アニオン交換樹脂によるイオン交換工程又は手段

等が挙げられ、このような酸化剤除去処理に際しても必要に応じてpH調整を行っても良いが、一般的には、化学酸化処理水をそのままpH調整することなく処理することが可能である。ただし、化学酸化処理工程で加熱を行った場合には、降温するのが好ましい。

【0019】また、生物処理工程又は手段としては、特に制限はなく、通常の活性汚泥処理を行うことができ、その処理条件は、排水の性状等に応じて適宜決定される。この生物処理のpH条件は4～9程度であることが好ましく、従って、酸化剤除去後の水のpHがこの範囲から外れる場合には、生物処理槽の前段にpH調整槽を設けてpH調整を行うのが好ましい。

【0020】なお、酸化剤除去処理として還元剤の添加を行う場合、還元剤を過剰に添加すると、化学酸化処理でスルホキシド類の酸化で生成したスルホン類やスルホン酸類もスルホキシド類に還元されて悪臭の原因となる上に、更に還元剤が過剰になると、悪臭物質のスルフィド類にまで還元される可能性があるため、還元剤を用いる場合には、ORP計や酸化剤モニター等により還元剤の添加量が過剰にならないように適宜調整することが好ましい。

【0021】従って、このような過剰添加の問題のない点からは、酸化剤除去手段としては、酸化剤のみが自己分解する触媒による方法や、金属と酸化剤との反応を利用した金属による方法、その他アニオン交換樹脂による方法が好適である。

【0022】本発明において、pH調整用の酸、アルカリとしては特に制限はないが、酸としては HCl 、 H_2SO_4 、 HNO_3 、 HF 等を用いることができ、アルカリとしては NaOH 、 Ca(OH)_2 、 Al(OH)_3 、 Mg(OH)_2 、 KOH 等を用いることができる。

【0023】また、酸化剤や還元剤としてガス状のものを用いた場合には、適宜気液混合器を用いても良く、この場合、用いる気液混合器としては、特に制限はないが、気液攪拌用ポンプ、エゼクター、ラインミキサー等、その他、溶解膜、圧力溶解装置等を用いることができる。

【0024】以下に図面を参照して本発明をより詳細に説明する。

【0025】図1～4は本発明のスルホキシド類含有排水の処理方法及び装置の実施の形態を示す系統図である。図1～4において、同一機能を奏する部材には同一符号を付してある。

【0026】図1は、化学酸化処理として、 H_2O_2 と O_3 とを併用した処理を採用し、酸化剤除去処理として活性炭処理を採用したものである。

【0027】排水は、 H_2O_2 を添加すると共に、pH調整剤でpH2～12程度にpH調整した後、オゾン処理槽1に導入して、酸化処理する。ここで、pH調整剤はpH計1Aの計測値に基いて添加制御される。 H_2O_2 及びオゾンの注入量は、排水中のスルホキシド類濃度に応じて適宜決定され、通常の場合、 H_2O_2 をスルホキシド類濃度の0.1～5重量倍、 O_3 をスルホキシド類濃度の0.5～10重量倍とするのが好ましい。

【0028】オゾン処理槽1の処理水は次いで活性炭塔2に導入して、活性炭により残留酸化剤を分解除去する。

【0029】活性炭塔2で酸化剤を除去した水は、次いでpH調整槽3でpH計3Aに基きpH調整剤を添加することによりpH調整した後、生物反応槽4で生物処理し、処理水を得る。

【0030】図2は、化学酸化処理として、 H_2O_2 とUVとを併用した処理を採用し、酸化剤除去処理として還元剤($NaHSO_3$)添加を採用したものである。

【0031】排水は、 H_2O_2 を添加すると共に、pH調整剤でpH2～12程度にpH調整した後、UV照射装置5に導入して、酸化処理する。ここで、pH調整剤はpH計5Aの計測値に基いて添加制御される。 H_2O_2 注入量及びUV照射量は、排水中のスルホキシド類濃度に応じて適宜決定され、通常の場合、 H_2O_2 をスルホキシド類濃度の0.5～10重量倍とするのが好ましい。

【0032】UV照射装置5の処理水は次いで還元剤反応槽6に導入して、 $NaHSO_3$ により残留酸化剤(H_2O_2)を分解除去する。この $NaHSO_3$ は H_2O_2 計6Aに基いて添加制御される。

【0033】還元剤反応槽6で酸化剤を除去した水は、次いでpH調整槽3でpH計3Aに基きpH調整剤を添加することによりpH調整した後、生物反応槽4で生物処理し、処理水を得る。

【0034】図3は、化学酸化処理として、 H_2O_2 と加熱とを併用した処理を採用し、酸化剤除去処理としてアニオン交換処理を採用したものである。

【0035】排水は、 H_2O_2 酸化反応槽7で H_2O_2 を添加すると共に、pH調整剤でpH7～13程度にpH調整し、スチームで加熱する。ここで、pH調整剤はpH計7Aの計測値に基いて添加制御される。 H_2O_2 の注入量及び加熱温度は、排水中のスルホキシド類濃度に応じて適宜決定され、通常の場合、 H_2O_2 をスルホキシド類濃度の0.5～10重量倍、加熱温度は40～95℃とするのが好ましい。

【0036】 H_2O_2 酸化反応槽7の処理水は熱交換器8で10～40℃程度に降温した後アニオン交換樹脂塔9に導入して、アニオン交換処理により残留酸化剤を吸着除去する。

【0037】アニオン交換樹脂塔9で酸化剤を除去した水は、次いでpH調整槽3でpH計3Aに基きpH調整剤を添加することによりpH調整した後、生物反応槽4で生物処理し、処理水を得る。

【0038】図4は、化学酸化処理として、 H_2O_2 と触媒(バナジウムイオン触媒)とを併用した処理を採用し、酸化剤除去処理として活性炭処理を採用したものである。

【0039】排水は、 H_2O_2 酸化反応槽7で H_2O_2

及びバナジウムイオン触媒を添加すると共に、pH調整剤でpH1～12程度にpH調整して、酸化処理する。

ここで、pH調整剤はpH計7Aの計測値に基いて添加制御される。この調整pHは5以下、特に1～4の範囲とするのが好ましい。 H_2O_2 の注入量は、排水中のスルホキシド類濃度に応じて適宜決定され、通常の場合、 H_2O_2 をスルホキシド類濃度の0.5～10重量倍とするのが好ましい。また、スチームによる加熱温度は40～95℃とするのが好ましい。

【0040】また、バナジウム源としては、金属バナジウム、五酸化バナジウム、オキシ塩化バナジウム、三塩化バナジウム、メタバナジウム酸アンモニウム等が挙げられ、これらを5価のバナジウムイオンに変換して用いることができる。

【0041】 H_2O_2 酸化反応槽7の処理水は熱交換器8で10～70℃に降温した後、活性炭塔2に導入して、活性炭により残留酸化剤を分解除去する。

【0042】活性炭塔2で酸化剤を除去した水は、次いで凝集槽10でpH調整剤を添加してpH計10Aに基いてpH4～10程度にpH調整すると共に、第1鉄塩を添加してバナジウムと鉄の水酸化共沈物を析出させてバナジウムイオン触媒を回収する。ここで、第1鉄塩としては、 $FeSO_4$ 、 $FeCl_3$ 、 $Fe(OH)_3$ 等を用いることができ、その添加量は、バナジウムイオン触媒に対して理論量(即ち、バナジウムに対して1モル当量)以上であれば良いが、通常の場合、バナジウムイオン触媒に対してFeとして60～120重量%添加される。これにより、バナジウムイオン触媒のバナジウムは4価に還元され、鉄との水酸化共沈物として沈殿する。この凝集槽10の凝集液は次いで沈殿槽11に導入されて固液分離され、Fe、V含有スラッジが分離される。

【0043】沈殿槽11の分離液は、次いでpH調整槽3でpH計3Aに基きpH調整剤を添加することによりpH調整した後、生物反応槽4で生物処理し、処理水を得る。

【0044】

【実施例】以下に実施例及び比較例を挙げて本発明をより具体的に説明する。

【0045】実施例1、比較例2

DMSO含有排水(DMSO濃度500ppm, pH5.5)を図1に示す装置で処理した。

【0046】オゾン処理槽1におけるオゾン酸化条件は下記の通りとし、pH調整槽3での調整pHは7とした。

〔オゾン酸化条件〕

O_3 添加量: $1\text{ kg} - O_3 / \text{m}^3$

H_2O_2 添加量: $5\text{ kg} - 3.5\% H_2O_2 / \text{m}^3$

pH: 9

オゾン処理槽1、活性炭塔2、pH調整槽3及び生物反応槽4に順次通水した実施例1に対して、比較例1で

は、活性炭塔2を省き、イオン処理槽1、pH調整槽3及び生物反応槽4の順で通水して処理した。

【0047】生物反応槽4の処理水の水質を調べ、結果を表1に示した。

【0048】

【表1】

	実施例1	比較例1
DMSO(ppm)	<1	<1
DMSO ₂ (ppm)	<1	57
pH	6.3	7.1

【0049】実施例2、比較例2

DMSO含有排水(DMSO濃度300ppm, pH4.2)を図2に示す装置で処理した。

【0050】UV照射装置5の入口でのH₂O₂添加量は2kg-35% H₂O₂/m³, 調整pHは9とし、還元剤反応槽6ではNaHSO₃添加量をH₂O₂計により制御して、残留H₂O₂が検出されないように添加した。また、pH調整槽3での調整pHは7とした。

【0051】UV照射装置5、還元剤反応槽6、pH調整槽3及び生物反応槽4に順次通水した実施例2に対して、比較例2では、還元剤反応槽6を省き、UV照射装置5、pH調整槽3及び生物反応槽4の順で通水して処理した。

【0052】生物反応槽4の処理水の水質を調べ、結果を表2に示した。

【0053】

【表2】

	実施例2	比較例2
DMSO(ppm)	<1	<1
DMSO ₂ (ppm)	<1	27
pH	6.1	7.8

【0054】実施例3、比較例3

DMSO含有排水(DMSO濃度5000ppm, pH6.8)を図3に示す装置で処理した。

【0055】H₂O₂酸化反応槽7におけるH₂O₂酸化条件は下記の通りとし、反応後は温度を20℃に下げ、pH調整槽3での調整pHは7とした。

(H₂O₂酸化条件)

H₂O₂添加量: 1kg-35% H₂O₂/m³
濃度: 70℃

pH: 10

H₂O₂酸化反応槽7、アニオン交換樹脂塔9、pH調整槽3及び生物反応槽4に順次通水した実施例3に対して、比較例3では、アニオン交換樹脂塔9を省き、H₂O₂酸化反応槽7、pH調整槽3及び生物反応槽4の順で通水して処理した。

【0056】生物反応槽4の処理水の水質を調べ、結果を表3に示した。

【0057】

【表3】

	実施例3	比較例3
DMSO(ppm)	<1	<1
DMSO ₂ (ppm)	<1	1683
pH	5.8	7.2

【0058】実施例4、比較例4

DMSO含有排水(DMSO濃度350ppm, pH5.5)を図4に示す装置で処理した。

【0059】H₂O₂酸化反応槽7におけるH₂O₂酸化条件及び凝集槽10における凝集条件は下記の通りとし、pH調整槽3での調整pHは7とした。

(H₂O₂酸化条件)

H₂O₂添加量: 2kg-35% H₂O₂/m³

V₂O₅添加量: 1000mg-V₂O₅/L

温度: 80℃

pH: 3

[凝集条件]

FeCl₃添加量: 7000mg/L

pH: 10

H₂O₂酸化反応槽7、活性炭塔2、凝集槽10、沈殿槽11、pH調整槽3及び生物反応槽4に順次通水した実施例4に対して、比較例4では、活性炭塔2を省き、H₂O₂酸化反応槽7、凝集槽10、沈殿槽11、pH調整槽3及び生物反応槽4の順で通水して処理した。

【0060】生物反応槽4の処理水の水質を調べ、結果を表4に示した。

【0061】

【表4】

	実施例4	比較例4
DMSO(ppm)	<1	<1
DMSO ₂ (ppm)	<1	31
pH	6.3	6.8

【0062】表1~4より、本発明によれば、生物反応槽でDMSO₂が高度に除去され、高水質の処理水を得ることができることがわかる。

【0063】

【発明の効果】以上詳述した通り、本発明のスルホキシド類含有排水の処理方法及び装置によれば、

① 生物処理に先立ち化学酸化を行うため、生物反応槽での毒性悪臭物質の生成を防止することができる。

② 生物反応槽への残留酸化剤の流入、及び流入した酸化剤による生物活性の低下が防止され、生物処理効率が向上する。

③ ②より生物反応槽の小容量化を図ることができ、装置設備の小型化、設置スペースの省スペース化、曝気のためのエネルギーコストの低減が図れ、また、得られる処理水の水質も向上する。

といった効果が奏され、スルホキシド類含有排水を低コストで効率的に処理することが可能とされる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明のスルホキシド類含有排水の処理方法及び装置の実施の形態を示す系統図である。

【図2】本発明のスルホキシド類含有排水の処理方法及び装置の他の実施の形態を示す系統図である。

【図3】本発明のスルホキシド類含有排水の処理方法及び装置の別の実施の形態を示す系統図である。

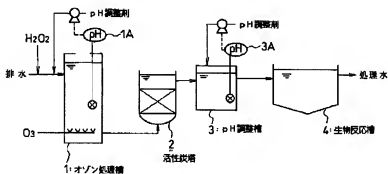
【図4】本発明のスルホキシド類含有排水の処理方法及び

* び装置の異なる実施の形態を示す系統図である。

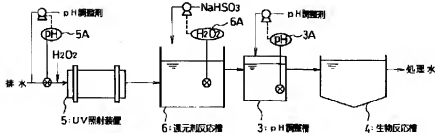
【符号の説明】

- 1 オゾン処理槽
- 2 活性炭塔
- 3 pH調整槽
- 4 生物反応槽
- 5 UV照射装置
- 6 還元剤反応槽
- 7 H_2O_2 酸化反応槽
- 8 熱交換器
- 9 アニオン交換樹脂塔
- 10 凝集槽
- 11 沈殿槽

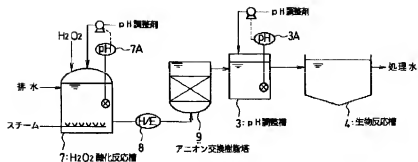
【図1】



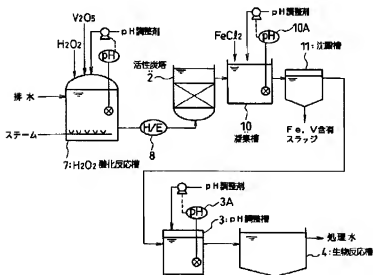
【図2】



【図3】



【図4】



フロントページの続き

(51) Int. Cl.⁷

C 02 F 9/00

識別記号

5 0 2

5 0 1

5 0 3

5 0 4

F I

C 02 F 9/00

シーコード (参考)

5 0 2 Z

5 0 1 A

5 0 3 C

5 0 4 A

1/32

1/42

1/58

1/72

3/02

Z A B

1/32

1/42

1/58

1/72

3/02

E

A

Z A B Z

Z

F ターム(参考) 4DC03 BA02 CA07 CA10 FA01 FA04
FA06
4DC25 AA09 AB38 BA13 BB02 CA03
DA04 DA10
4DC37 AA11 AB11 AB13 BA18 CA01
CA04 CA07 CA08 CA11 CA12
CA14 CA15
4DC38 AA08 AB13 BA04 BB06 BB07
BB08 BB10 BB13 BB15 BB16
BB18 BB19 BB20
4DC50 AA13 AB18 AB32 AB33 BB02
BB06 BB09 BC05 BC06 BC09
BD02 BD06 BD08 CA06 CA08
CA13 CA16 CA17 CA20